

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

IDS  
Ref. 5)

(11)Publication number : 04-341388

(43)Date of publication of application : 27.11.1992

(51)Int.Cl.

C02F 1/28  
C02F 1/58  
C02F 1/58  
C02F 3/06  
C02F 3/28  
C02F 9/00  
C02F 11/04

(21)Application number : 03-143817

(71)Applicant :

SHIMIZU CORP

(22)Date of filing : 20.05.1991

(72)Inventor :

OKAMURA KAZUO

MINAMI SEIJI

OGAWA YOSHIMICHI

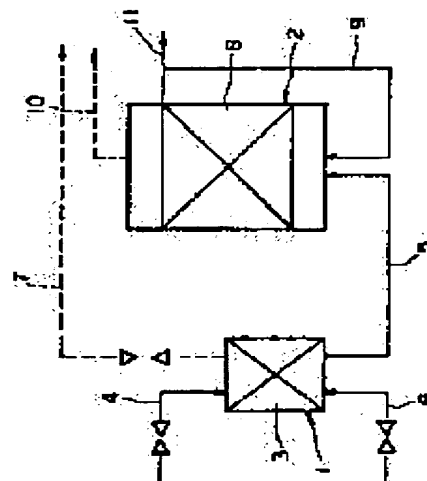
NARUTOMI TAKAAKI

## (54) TREATMENT OF SULFUR COMPOUND

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To perform high speed methane fermentation by separating a sulfur compound contained in waste water by activated carbon prior to subjecting org. waste water containing methanol as a main component to methane fermentation, and subsequently regenerating the sulfur compound by high pressure steam.

**CONSTITUTION:** A bioreactor is packed with methane fermentation-related bacteria 8 and these bacteria 8 are held to a fixed bed carrier. In this state, the condensate waste water issued from a kraft pulp manufacturing process is introduced into a pretreatment apparatus 1 through an introducing pipe 4 and the sulfur compound, especially, dimethyl disulfide in the condensate waste water is selectively adsorbed and removed by activated carbon 3. This activated carbon 3 can be regenerated by the high pressure steam from a supply pipe 6. The treated water is supplied to the bioreactor 2 from supply piping 5 to be circulated in the bioreactor 2 through circulating piping 9. During this period, the org. matter 3 in the treated water is converted to methane gas which is, in turn, recovered by recovery piping 10.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-341388

(43) 公開日 平成4年(1992)11月27日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F 1/28		D 9262-4D		
		A 9262-4D		
1/58	CDM Q	7158-4D		
	CDV A	7158-4D		
3/06		6647-4D		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-143817

(22) 出願日 平成3年(1991)5月20日

(71) 出願人 000002299

清水建設株式会社

東京都港区芝浦一丁目2番3号

(72) 発明者 岡村 和夫

東京都港区芝浦一丁目2番3号 清水建設株式会社内

(72) 発明者 南 清司

東京都港区芝浦一丁目2番3号 清水建設株式会社内

(72) 発明者 小川 恵道

東京都港区芝浦一丁目2番3号 清水建設株式会社内

(74) 代理人 弁理士 柳田 良徳 (外3名)

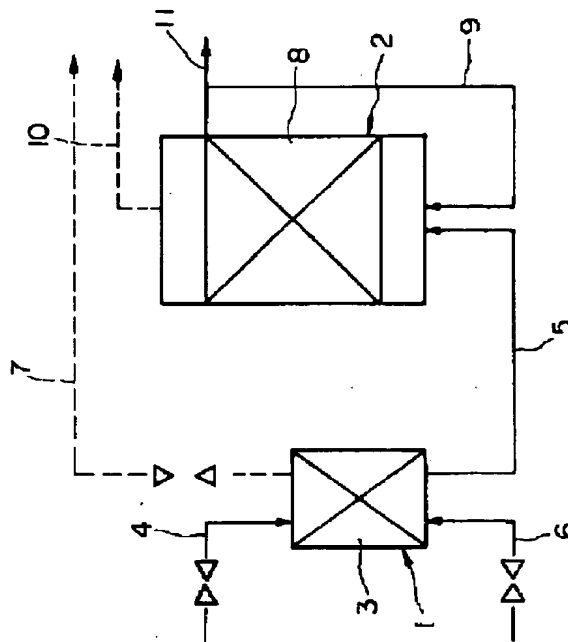
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオウ化合物の処理方法

(57) 【要約】

【目的】 メタン発酵阻害物質であるイオウ化合物を除去して高速メタン発酵を可能とするようなイオウ化合物の処理方法を提供する。

【構成】 メタノールを主成分とする有機性廃水をメタン発酵させるに先立って、該有機性廃水に含有されるイオウ化合物を、活性炭あるいは合成吸着剤により選択的に分離させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタノールを主成分とする有機性廃水をメタン発酵させるに先立って、該有機性廃水中に含有されるイオウ化合物を活性炭により選択的に分離させるとともに、活性炭に吸着されたイオウ化合物を高圧蒸気により再生させることを特徴とするイオウ化合物の処理方法。

【請求項2】 メタノールを主成分とする有機性廃水をメタン発酵させるに先立って、該有機性廃水中に含有されるイオウ化合物を合成吸着剤により選択的に分離させることを特徴とするイオウ化合物の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、紙、パルプ工業等のクラフトパルプ製造工程などにおいて排出される、メタノールを主成分としかつ有機イオウ化合物を多く含有する有機性廃水をメタン発酵させる際に採用されて好適なイオウ化合物の処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、有機物をメタンに変換する性質を有するメタン発酵関連菌を利用したメタン発酵による有機性廃水の処理は、曝気のためのエネルギーが不要である、余剰汚泥の発生量が少ない、生成するメタンガスをエネルギーとして利用可能であるなどの点で、活性汚泥法等の好気性処理に比べ、エネルギー的に有利な方法とされている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、クラフトパルプ製造工程などにおいて出されるメタノールを主成分とする有機性廃水(コンデンセート廃水)には、高濃度の有機物が含まれており、前記のようなメタン発酵処理が可能であればエネルギーが実現できるとして、大いに注目されている。

【0004】 ところが、このコンデンセート廃水には、硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル、二硫化ジメチル等のイオウ化合物が多量に含有されている。これらのイオウ化合物は、臭気成分であり悪臭公害の原因物質であると同時に、前記のようなメタン発酵におけるメタン生成を阻害するメタン発酵阻害物質でもある。このため、このようなコンデンセート廃水には、メタン発酵処理を適用したコマーシャルプラントの実績がないというのが現状である。

【0005】 本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであって、メタン発酵阻害物質であるイオウ化合物を選択的に除去して高速メタン発酵を可能とするようなイオウ化合物の処理方法を提供することを目的としている。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、メタノールを主成分とする有機性廃水をメタン発酵させるに先立って、該有機性廃水中に含有されるイオウ化合物を活性炭

により選択的に分離させるとともに、活性炭に吸着されたイオウ化合物を高圧蒸気により再生させること、あるいは前記イオウ化合物を合成吸着剤により選択的に分離させることを解決手段とした。

## 【0007】

【作用】 本発明のイオウ化合物の処理方法によれば、メタン発酵の前処理として、活性炭あるいは合成吸着剤により、メタン発酵阻害物質であるイオウ化合物、特に二硫化ジメチルを選択的に除去するので、処理後の処理水中には、該イオウ化合物が含有されない。したがって、この処理水をメタン発酵することにより、高速メタン発酵が可能となる。

## 【0008】

【実施例】 以下、実施例を示して、本発明の請求項1に記載したイオウ化合物の処理方法について説明する。

【0009】 図1は、メタン発酵装置の一例を示すもので、概略、前処理槽1とバイオリアクター2とを主体として構成されている。

【0010】 前処理槽1には活性炭3が充填されている。この前処理槽1は、クラフトパルプ製造工程などにおいて出されるメタノールを主成分とするコンデンセート廃水等の有機性廃水を導入する導入管4に接続されている。また、前処理槽1とバイオリアクター2とは、前処理槽1から排水される処理水をバイオリアクター2内に供給する供給配管5によって連結されている。また、前処理槽1には、高圧蒸気を供給するための供気管6と、該高圧蒸気により処理されて気相中に移行されたガスを回収するための排気管7が接続されている。

【0011】 また、バイオリアクター2内には、メタン発酵に関与するメタン発酵関連菌8が保持され、固定床担体によって固定されている。メタン発酵関連菌8には、メタン生成細菌、酸生成菌あるいは硫酸還元菌などが用いられる。また、このバイオリアクター2には、バイオリアクター2内の処理水を循環させるための循環配管9が設けられるとともに、その上部には、生成したメタンガスを捕集して回収する回収配管10と、処理水を排水するための排水管11が接続されている。

【0012】 このようにして構成されたメタン発酵装置を用いてメタン発酵を行う方法について説明すると、まず、バイオリアクター2内に、メタン発酵関連菌8を充填して固定床担体によって該メタン発酵関連菌8を保持する。

【0013】 この状態で、クラフトパルプ製造工程等から出るコンデンセート廃水を、導入管4を通じて前処理槽1内に導入する。前処理槽1内では、コンデンセート廃水中に含有されるイオウ化合物、特に二硫化ジメチルが、活性炭3により選択吸着されて除去される。コンデンセート廃水中のメタノールは活性炭3には吸着されない。

【0014】 こうして前処理槽1内でイオウ化合物が除

3

去された後の処理水を、供給配管5からバイオリアクター2内に供給する。この処理水は、循環配管9を通じてバイオリアクター2内を循環し、その間に、該処理水中の有機物がメタンガスに変換される。メタンガスは回収配管10から回収され、メタン発酵処理後の処理水は廃水管11から排水される。

【0015】ところで、このような操作が連続的に行なわれる間には、前処理槽1内の活性炭3にイオウ化合物、特に二硫化ジメチルが吸着され、活性炭3が飽和状態に至り、その吸着性能が低下する。そこで、この状態に至る前に、供気管6から高圧蒸気を前処理槽1内に導入して、活性炭3に接触させる。活性炭3に吸着された二硫化ジメチルは沸点が110℃であるので、高圧蒸気に触れることで気化し、気相中に移行する。そして、この二硫化ジメチルのガスは排気管7を通じて排気されて回収される。これによって、活性炭3は再生し、再びその吸着性能が向上する。

【0016】次に、実験例を示して、このイオウ化合物の処理方法の効果について明らかにする。

【0017】実験は、図1に示した装置を用い、クラフ\*20

4

\*トバルブ製造工程におけるコンデンセート廃水について行った。前処理槽1内に充填する活性炭には球状のものを用い、これをカラムに充填してなる活性炭カラムを使用した。活性炭処理条件は、容積10ml、SV6、LV3、5ml/hrとした。活性炭カラム通過後の処理水中に含まれる各成分量を、それぞれ通水量を変化させて測定し、結果を表1に示した。

【0018】表1の結果から、通水量1000mlの条件では、各イオウ化合物はすべて活性炭に吸着されていることが判った。また、通水量300ml(活性炭の30倍)以上では、二硫化ジメチル以外のイオウ化合物は漏れ始めるが、二硫化ジメチルは活性炭に吸着されており、このことから、特に二硫化ジメチルが活性炭に選択吸着され易いことが明らかとなった。通水量1000ml(活性炭の100倍量)でも、二硫化ジメチルは活性炭に吸着されていた。なお、メタノールは活性炭に吸着されないことが明白であった。

【0019】

【表1】

通水量(ml)		100	200	300	400	600	1000
成分	原水	処理水(mg/l)					
メタノール	240	0	0	0	120	240	240
硫化メチル	3400	0	80	400	1600	3400	3400
二硫化ジメチル	260	0	0	0	0	0	0
メタノール	13000	9100	17000	13000	13000	13000	13000

【0020】また、実験の結果、BOD容積負荷15kg-BOD/m<sup>3</sup>/Day以上の負荷で運転を行うと、処理水中にメタノール、酢酸、プロピオン酸が残留し、処理効率の低下が認められるのに対し、活性炭で処理した廃水を供給した場合には、BOD容積負荷35kg-BOD/m<sup>3</sup>/Day以上の負荷でも運転が可能であった。

【0021】このように、本実施例のイオウ化合物の処理方法によれば、活性炭処理後の処理水中にはイオウ化合物が含有されないで、メタン発酵への阻害を防止して、高負荷、高速メタン発酵を行うことが可能となる。また、活性炭に吸着した二硫化ジメチルは容易に脱離させることができるので、活性炭は再生可能である。

【0022】次に、請求項2に記載のイオウ化合物の処理方法について説明する。

【0023】図2は、この方法において用いられるメタン発酵装置の一例である。この装置が、請求項1の方法において用いられる装置と異なるのは、主として、前処理槽1内に、活性炭ではなく合成吸着剤12が充填されている点、また前記のような供気管および排気管が設けられていない点である。合成吸着剤12には、シリカ系

等の無機材料、あるいは合成樹脂系の有機材料など、適宜のものが用いられてよく、粉体状、粒状などの形態のものが用いられる。

【0024】次に、この実験例を示して、このイオウ化合物の処理方法の効果について明らかにする。

【0025】実験は、図2に示した装置を用い、クラフトバルブ製造工程におけるコンデンセート廃水について行った。前処理槽1内に充填する合成吸着剤にはRohm and Haas社製 XAD吸着樹脂の3種(XAD-2、XAD-4、XAD-8)を使用した。合成吸着剤処理条件は、容積10ml、SV6、LV3、5ml/hrとした。それぞれのXAD吸着樹脂における吸着剤通過後の処理水中に含まれる各成分量を、それぞれ通水量を変化させて測定し、結果を表2ないし表4に示した。単位は、mg/lである。

【0026】

【表2】

XAD-2		通水量(ml)	
成分	原水	50	100
メタノール	300	0	150
硫化メチル	4000	500	1400
二硫化ジメチル	400	0	0
メタノール	12000	12000	12000

\*【表3】

【0027】

10

\*

XAD-4		通水量(ml)			
成分	原水	50	100	200	400
メタノール	300	0	0	200	220
硫化メチル	4000	150	400	1700	2600
二硫化ジメチル	400	0	0	0	0
メタノール	12000	12000	12000	12000	12000

【0028】

【表4】

XAD-8		通水量(ml)	
成分	原水	50	100
メタノール	300	150	190
硫化メチル	4000	890	1800
二硫化ジメチル	400	0	0
メタノール	12000	12000	12000

【0029】表2ないし表4の結果から、使用した合成吸着剤Rohm and Haas社製XAD吸着剤の中では、XAD-4が最も効果的であり、通水量400ml（合成吸着剤の40倍量）でも、二硫化ジメチルは吸着されていた。なお、メタノールは合成吸着剤に吸着されないことが明白であった。

【0030】また、実験の結果、BOD容積負荷15kg-BOD/m<sup>3</sup>/Day以上の負荷で運転を行うと、処理水中にメタノール、酢酸、プロピオン酸が残留し、処理効率の低下が認められるのに対し、合成吸着剤で処理した廃水を供給した場合には、BOD容積負荷35kg-BOD/m<sup>3</sup>/Day以上の負荷でも運転が可能であった。

【0031】このように、本実施例のイオウ化合物の処理方法によれば、合成吸着剤処理後の処理水中にはイオウ化合物が含有されないため、メタン発酵への阻害を防

止して、高負荷、高速メタン発酵を行うことができる。

【0032】なお、本発明のイオウ化合物の処理方法は、前記実施例に限定されるものではなく、例えば使用されるメタン発酵装置の構成、活性炭の種類、合成吸着剤の種類など、具体的構成要件は、実施にあたり適宜変更可能とされることはもちろんである。

【0033】また、前記実施例では、クラフトパルプ製造工程におけるコンデンセート廃水をメタン発酵処理する際に適用した例を示したが、他にもメタノールを主成分としかつ有機イオウ化合物を多量に含む廃水をメタン発酵処理する場合であれば、適用可能である。

【0034】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のイオウ化合物の処理方法によれば、メタン発酵の前処理として、活性炭あるいは合成吸着剤により、メタン発酵阻害物質であるイオウ化合物を選択的に除去するので、処理後の処理水中には、該イオウ化合物が含有されない。したがって、この処理水をメタン発酵することにより、高負荷、高速のメタン発酵が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のイオウ化合物の処理方法において用いられるメタン発酵装置の一例を示す概念図である。

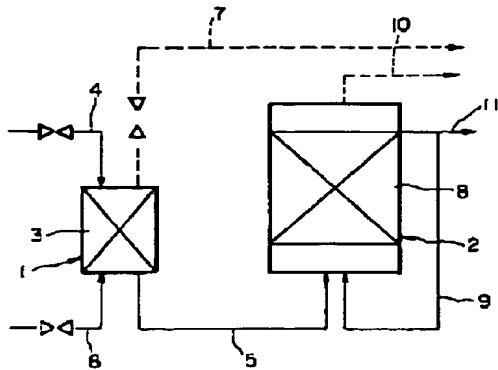
【図2】メタン発酵装置の他の例を示す概念図である。

【符号の説明】

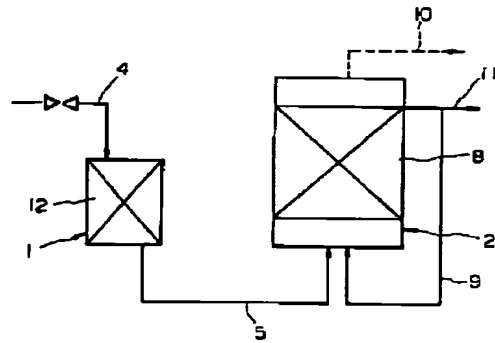
3 活性炭

12 合成吸着剤

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F	3/28	B 7158-4D		
	9/00	A 6647-4D		
	11/04	A 7824-4D		

(72) 発明者 成宮 隆昭  
 東京都港区芝浦一丁目2番3号 清水建設  
 株式会社内